

自由エネルギー極小化法による結晶化順序に基づいた分子結晶の構造予測

Prediction of the First-Growing Molecular Crystal Structure by Free-Energy Minimization

山形大 ROEL¹, 産総研², 東大工³ °松井 弘之¹, 都築 誠二², 下位 幸弘², 長谷川 達生³

ROEL, Yamagata Univ.¹, AIST², Univ. of Tokyo³

°Hiroyuki Matsui¹, Seiji Tsuzuki², Yukihiro Shimoi², Tatsuo Hasegawa³

E-mail: h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

有機半導体などの分子結晶において、結晶構造はその固体物性を決定する重要な因子である。分子構造から結晶構造を予測する試みは、これまで主に静止原子モデルに基づいてポテンシャルエネルギーが最小となる構造を探索する格子エネルギー最小化 (LEM) 法により行われてきた。しかし現実の実験においては、結晶化条件によって準安定構造の結晶が得られる場合も少なくない。そのような中、我々は最近、擬調和振動子近似 (QHA) 下で原子振動効果を取り入れ、自由エネルギー極小 (FEM) 条件に基づく結晶構造予測法の開発を進めてきた。これまでに、FEM 法が過剰な予測多形の抑制や熱膨張の再現に有効であることを報告している[1]。今回我々は、FEM 法が温度効果を有することを利用し、従来の“最安定構造”の探索ではなく、より実験において重要な“結晶化過程で最初に出現する結晶構造”の探索を行うための手法を提案する。

原理検証として固体アルゴンを対象物質とした。計算には Python と Fortran で開発した独自プログラムおよび GULP を用いた。最初に、ランダムに 10000 個の初期構造を生成して格子エネルギーに基づく構造最適化を行ったところ、3242 個の異なる結晶多形が得られた (Fig. 1a)。この時点では格子エネルギーが最小の構造は六方最密充填 (hcp) であり、実験で最安定構造として知られる面心立方格子 (fcc) とは一致しなかった。続いて、自由エネルギーに基づく構造最適化を繰り返しながら徐々に温度を上昇させたところ、安定に存在可能な結晶多形の数は温度上昇とともに減少し、0 K (零点振動のみ) では 275 個 (Fig. 1b)、80 K では 20 個であった (Fig. 1c)。自由エネルギーが最小の構造は fcc であり、実験結果と一致した。さらに温度を上昇させたところ、面心立方格子 (fcc) が最も高温 (86.9 K) まで安定に存在可能で、続いて六方最密充填 (hcp) が 86.6 K、体心立方格子 (bcc) が 84.0 K まで安定に存在可能と予測された (Fig. 2)。この結果は、アルゴンガスを徐冷した際、最初に fcc 構造で結晶化が始まること、および急冷においては hcp 構造でも結晶化しうることを示している。現に実験においては最安定の fcc だけでなく準安定の hcp も得られることが報告されている。また、fcc の上限温度 (86.9 K) はアルゴンの沸点の実験値 (87.3 K) と良く一致する。以上の方法により、結晶化順序に基づいた結晶構造予測が可能となる。

謝辞：本研究は、JST, CREST, JPMJCR18J2 の支援を受けたものである。

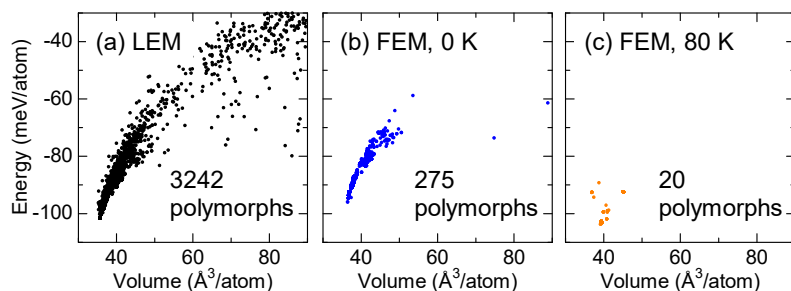


Fig. 1 The number of predicted polymorphs in (a) LEM, (b) FEM at 0 K (zero-point vibration only), and (c) FEM at 80 K.

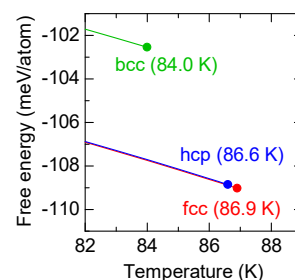


Fig. 2 Calculated sublimation temperature for each structure

[1] H. Matsui *et al.*, 2019 MRS Fall Meeting, MT01.05 (2019).